

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-118546

(P2001-118546A)

(43)公開日 平成13年4月27日(2001.4.27)

(51)Int.Cl.  
H 01 M 2/02  
C 22 C 38/00  
38/44

識別記号

F I  
H 01 M 2/02  
C 22 C 38/00  
38/44

テ-マ-ト(参考)

J  
3 0 2 H

審査請求 有 請求項の数2 OL (全 7 頁)

(21)出願番号 特願2000-291062(P2000-291062)  
(62)分割の表示 特願平5-241593の分割  
(22)出願日 平成5年9月28日(1993.9.28)  
(31)優先権主張番号 特願平4-317296  
(32)優先日 平成4年11月26日(1992.11.26)  
(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000002325  
セイコーインスツルメンツ株式会社  
千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地  
(72)発明者 早坂 直夫  
千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地 セ  
イコーインスツルメンツ株式会社内  
(72)発明者 原田 登郎  
千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地 セ  
イコーインスツルメンツ株式会社内  
(72)発明者 酒井 次夫  
宮城県仙台市青葉区上愛子字松原45-1  
株式会社エスアイアイ・マイクロパーツ内  
(74)代理人 100096286  
弁理士 林 敬之助

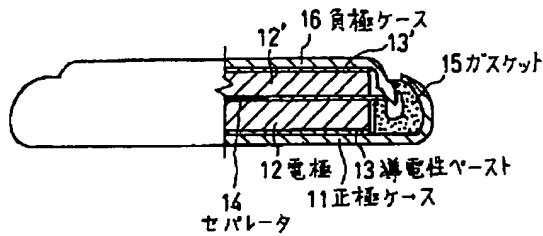
(54)【発明の名称】電気化学セル

(57)【要約】

【目的】正極ケースの内部にアルミニウム層を設けることなく、正極ケースの陽極酸化を抑制し、正極ケースの製造コストを低減し、さらには電気化学セルの生産性向上を目的とする。

【構成】非水電解液を用いた電気化学セルにおいて、正極缶11の材質を高級耐食ステンレス鋼又は高耐食オーステナイト・フェライトステンレス鋼とした電気化学セル。

【効果】高耐食性の正極ケースを低成本にでき、高耐圧性を有する電気化学セルが得られる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電極が内蔵されている負極ケース及び正極ケースとセパレータと非水電解液とから構成された電気化学セルにおいて、前記正極ケースがNi 24.00%～26.00%、Cr 22.00～24.00%、Mo 5.00～6.00%、NO. 170～0.220%、Mn ≤ 1.00%、Si ≤ 1.00%、C ≤ 0.030%である高Niオーステナイトステンレス鋼であることを特徴とする電気化学セル。

【請求項2】 電極が内蔵されている負極ケース及び正極ケースとセパレータと非水電解液とから構成された電気化学セルにおいて、前記正極ケースがNi 5.50%～7.50%、Cr 24.00～26.00%、Mo 2.50～3.50%、NO. 0.08～0.20%、Mn ≤ 1.50%、Si ≤ 1.00%、C ≤ 0.030%であるオーステナイト・フェライトの二相ステンレス鋼であることを特徴とする電気化学セル。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、小型で大容量の電気化学セルに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、湿式の電気化学セルの正極ケース材料には、例えば特開昭62-94908号公報では、前記ケース内面にアルミニウム層を設けたオーステナイト・フェライト系ステンレス鋼(SUS329J1)が使用されている(以下AI-SUSクラッド材と略記)。

【0003】 図5には、従来の電気化学セルとして電気二重層キャバシタの一構成例を示す。図中、分極性電極2、2'そして、各々の片面にアルミニウムのプラズマ溶射法による集電体層を形成した活性炭繊維布を用い、さらに前記活性炭繊維を例えればレーザー溶接法などで正極ケース1及び負極ケース6に溶接していた。前記電極2、2'をセパレータ7を介して対向させ、有機電解液を注入後、正極ケースの上部を内方にかしめて組立てた。また、電解液には、非プロトン性のアーピチルラクトン、エチレンカーボネイト、プロピレンカーボネイト等にテトラアルキルアンモニウム塩やテトラアルキルホスホニウム塩などを溶解した溶液を使用している。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上述した従来の電気化学セルは、通常2～2.8Vで使用されるが、正極ケースがステンレス鋼単体の時、前記ケース内面の陽極酸化

が起こり、金属が溶出し、そのためセルのインピーダンスの上昇や静電容量の減少が観られるので、前記の金属イオンの溶出を抑制するために、正極ケースの内面にアルミニウム層を設けているのである。

【0005】 つまり、以上の理由により、JIS規格品SUS329J1、SUS447J1を単体として正極ケースに使うことができないために、ステンレス鋼とアルミニウムの異種金属同士をラミネイトして正極ケースとしているが、アルミニウムを均一な層にすることが難しく、またいくつかのラミネイト工程を必要とするので、ステンレス鋼単体の数倍のコスト高となっている。

【0006】 さらには、正極を抜き絞り加工時に、正極ケースの上の周縁部にアルミニウム層がかぶさってしまう場合があり、前述したセル組立時、つまり正極ケース1と負極ケース6を合体させ、正極ケースを内方にかしめてセルを封口する際に正極ケースの内面のアルミニウムが剥離し、その小片が負極ケース6と接触してショート原因となっている。なお、正極ケースのアルミニウム層がステンレス鋼側にかぶさらない場合にも、正極ケースと負極ケースの封口条件の若干のズレにより、前述したアルミニウムの小片によるショートが発生する。

【0007】 本発明は、以上のように有機電解液を用いる電気化学セルを2～2.8Vの電圧で使用する時に、正極ケースの内部にアルミニウム層を設けることなく陽極酸化を抑制し、正極ケースの製造コストを低減し、さらにはセルの生産性向上を目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は、正極ケースとしてNiオーステナイトステンレス鋼又は高耐食オーステナイト・フェライト二相ステンレス鋼の鋼種の一部を使用することで、上記の問題点を解決することを目的とする。

## 【0009】

【作用】 本発明は、上記手段により最高使用電圧2.8Vを有し、生産ラインで組立が容易で安易な電気化学セルを得ることができる。

【0010】 本発明で使用する高Niオーステナイトステンレス鋼は高Cr高Moオーステナイトステンレス鋼で、一例としてJIS規格品SUS317J4Lは苛酷な環境下でも優れた耐食性を示す。表1に高クロム高モリブデンオーステナイトステンレス鋼SUS317J4Lの化学的成分表を示す。

## 【0011】

## 【表1】

C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	N
%						
≤0.030	≤1.00	≤1.00	24.00 § 26.00	22.00 § 24.00	5.00 § 6.00	0.170 § 0.220

【0012】また、25Cr-6Ni-3.5Moで代表されるオーステナイト・フェライト系の二相組織を有するステンレス鋼の鋼種の一部であるSUS329J4 10 Lもまた前者のSUS317J4Lよりも若干劣るが、\*

\*同様に優れた耐食性を示す。この二相ステンレス鋼SUS329J4Lの化学成分を表2に示す。

【0013】

C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	N
%						
≤0.030	≤1.00	≤1.50	5.50 § 7.50	24.00 § 26.00	2.50 § 3.50	0.08 § 0.20

【0014】以上の二種類の材料で作製した各々の正極ケースを用いた電気化学セルにおいて、その内面が有機電解液や正極と直接触れても、高耐食性のため有機電解液への溶解が抑制される。

【0015】

【実施例】以下に、本発明の実施例を図面を参照しながら説明する。

【0016】(実施例1)まず、水溶液中の種々ステンレス鋼の腐食テストを行った。塩化物を含む水溶液中の、各種温度における孔食電位の測定したものを図2に示した。図2中、aおよびbが本発明に用いるSUS317J4LとSUS329J4Lであり、cがSUS329J1がそれぞれの特性である。aは温度を上げても孔食電位が変化せず、bは温度の上昇とともに電位は下がってくるが、a、bともに耐孔食性に優れている。cは温度の上昇とともに急激に電位が下がりはじめ、耐孔食性に劣る。

【0017】(実施例2)次に、有機電解液中で種々のステンレス鋼のアノード側及びカソード側のCi/Ci' 参照電極に対する電圧/電流特性を測定した。なお、電解液は四フッ化ホウ酸テトラエチルアンモニウム ((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>) をプロピレンカーボネイトに溶解したものを使つた。

【0018】図3中、本発明AがSUS317J4L、BがSUS329J4Lがステンレス鋼単体、従来の比較例として、CがSUS329J1にアルミニウムをラミネートしたもの、DがSUS329J1のステンレス

鋼単体の電圧/電流特性である。金属の溶解反応は、アノード側であり(セルとしてはカソード側)電圧をスイープさせると、本発明のAは1.6V、Bは1.7V、従来Cは+2.6V、Dは+1.2V近辺より、溶解反応が大きくなる。前述の各々の電圧は、電流密度1μA/cm<sup>2</sup>の時の電圧とした。

【0019】尚、図3はスイープ繰り返し、12回目のプロフィールである。セルの最高使用電圧2.8Vの場合、セルのカソード側(図3中ではアノード側)にかかる最大電圧は+1.2Vを実測としていることから(ちなみにアトード側は1.6V) A、Bいずれもセルカソード側電圧より大きいので、正極ケース内の溶解反応が起らぬ。また、Dは+1.2Vより溶解反応が開始することから、セルのカソード側にかかる電圧1.2Vと同じじため、ステンレス鋼単体での使用には問題がある。Cについては、電圧スイープにより、アルミニウム表面に酸化膜を形成することから、溶解反応開始電圧が高くなっている。

【0020】一般的にステンレス鋼の耐食性は、Cr、Moの量に大きく作用され、他にNi、Cu、Nも耐食性を上げる成分といわれている。耐食性の指標として、ピッティングインデックス(PI)があり、PI=Cr%+3×Mo%+16+N%で表3に表わされ、高い程、耐食性に優れている。

【0021】

【表3】

	本 発 明	従 来	
P I 値	SUS317J4L	SUS329J4L	SUS329J1
	42.0	36.5	30.1

【0022】しかし、P I 値45～50以上になると材料の加工性や機械的特性が悪くなり正極ケースとしての仕様を十分満足できない。

【0023】また、P I 値と類似した耐食性的評価は、J. Kolts, J. B. C. Wu, P. E. Manning, and A. I. Aspahani, "Highly Alloyed Austenitic Material for Corrosion Resistance", Corrosion Reviews, 6(4), P279～326(1986).に記載されている。

【0024】図4は、この文献から抜粋された図で、Fe-Ni-Cr-Mo合金の組成とピッティングの臨界温度の関係を示している。Fe-Ni-Cr-Mo合金の腐食は4%NaCl+1%Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>+0.01MHC<sub>2</sub>O液中で調べられた。

【0025】この図4からCr%+2.4Mo%の合計値が高いほど孔食温度が高くなっている。このグラフから本発明のSUS317J4LとSUS329J4LのそれぞれのCr%とMo%でPitting Temperature(孔食温度)を試算してみると、55～70°Cとなり、腐食はかなり高温側にあることが推定される。

【0026】(実施例3)高Niオーステナイトステンレス鋼板(厚さ0.2mm)のSUS317J4Lおよび高耐食オーステナイト・フェライト系二相ステンレス鋼板(厚さ0.2mm)のSUS329J4Lを抜き絞り加工して、正極ケースを作製した。また比較例として、図6に示すように、A1-SUS329J1でアルミニウム層40μm、SUS329J1層0.16mm及びSUS329J1ステンレス鋼単体0.2mmの正\*

\* 極ケースを作製した。上記の正極ケースを用いて図1に示す電気化学セル(電気二重層キャパシタ)を組立てた。さらに、詳述すると分極性電極12、12'の活性炭繊維布(比表面積2000m<sup>2</sup>/g)をディスク状に打ち抜いておき、次に前述した正極ケース11と負極ケース16の各々の内底部に導電ペースト13、13'を塗布した後、前記のディスク状活性炭繊維布を挿入し、圧着後100°Cで2時間乾燥した。このようにして得た正極に200°Cで30分乾燥したガラス繊維口紙からなるディスク状セバレータ14を載置し、有機電解液として1モルのテトラエチルリン酸のホウフッ化塩を溶解したプロピレンカーボネイトの所定量を注入し、負極ケースにはポリビロレン製のガスケット15を押し込んだ後、正極ケースと負極ケースを合体させ、セルを組立てた。

【0027】上記のセルについて、70°Cの雰囲気中で2.8Vを印加し、500時間後の容量減少率と交流内部抵抗(1kHzで測定)の上昇率を測定した結果と、上記セルの正極ケース及び負極ケースを合体させて、正極ケースを内方にかしめて封口する際に発生する前記ケースの周縁部のステンレス鋼又はアルミニウムのバリ発生率を次表に示す。AがSUS317J4L、BがSUS329J4L、CがA1/SUS329J1、DがSUS329J1を正極ケースとして使用した電気化学セルを示す。

【0028】

【表4】

セル	容量減少率(%)	交流内部抵抗上昇率(%)	バリ発生率(%)
A	-4.3	+15	0
B	-5.5	+18	0
C	-8.1	+24	9.6
D	-35.6	+53	0

【0029】表4の結果をみると、本発明は正極ケースにアルミニウム層がなくとも、アルミニウム層があるCと比較すると同等以上の結果が得られている。また従来のアルミニウム層がない正極ケースでは変化率が顕著と

なり、信頼性に乏しくなる。

【0030】また、セル封口時のバリは本発明のA、Bと比較例には無く、Cについてはアルミニウム層の剥離によるアルミニウムのバリ発生率が10%程度みられ

た。

【0031】(実施例4)電極として、有機半導体であるポリアセンを正極及び負極に用いて実施例3と同様にしてセルを組立てた。また、これ等のセルの実施例3と\*

\*同様の特性値を表4に示す。なお、表中のA, B, C, Dは各々実施例3と同じ正極ケースを用いている。

【0032】

【表5】

セル	容量減少率(%)	交流内部抵抗上昇率(%)	バリ発生率(%)
A	-3.5	+14	0
B	-5.4	+19	0
C	-9.0	+30	7.6
D	29.1	+61	0

【0033】(実施例5)電極として、正極にポリアセン、負極にリチウムイオンをドーピングしたポリアセンと有機電解液として0.5モルの過塩酸リチウムを溶解したプロピレンカーボネイトを用いて実施例3と同様にしてセルを組立てた。また、これ等のセルについて、60°Cの雰囲気中で3.3Vを印加し、500時間後の容※

※量減少率交流内部抵抗(1kHzで測定)の上昇率及びバリ発生率について表6に示す。なお、表中のA, B, C, Dは各々実施例3と同じ正極ケースを用いている。

【0034】

【表6】

セル	容量減少率(%)	交流内部抵抗上昇率(%)	バリ発生率(%)
A	-5.9	+18	0
B	-6.8	+23	0
C	-9.7	+34	7.1
D	28.0	+76	0

【0035】(実施例6)電極として、正極に二酸化マンガン、負極にリチウム金属と有機電解液として、1モルの過塩素酸リチウムを溶解したプロピレンカーボネイトとDMEの混合溶液を用いて実施例3と同様にしてセルを組立てた。また、これ等のセルについて、60°C雰

囲気中で500時間保存後の特性値について、表7に示す。なお、表中のA, B, C, Dは各々実施例3と同じ正極ケースを用いている。

【0036】

【表7】

セル	容量減少率(%)	交流内部抵抗上昇率(%)	バリ発生率(%)
A	-3.0	+12	0
B	-4.8	+14	0
C	-6.1	+21	10.2
D	-7.5	+25	0

## 【0037】

【発明の効果】本発明により、低成本の高耐食性の材料でかつセルの生産性を高め、しかも高耐圧性の電気化學セルを得ることができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電気化学セルを示す半縦断面図である。

【図2】各種ステンレス鋼の孔食電位の温度依存性である。

【図3】各種金属の電圧?電流曲線を示す図である。

【図4】文献より引用されたCr及びMo含有率と孔食温度との関係を示す図である。

【図5】従来の電気化学セルの一例の電気二重層キャバシタの半縦断面図である。

【図6】従来の正極ケースの縦断面図と一部拡大図である。

\*る。

## 【符号の説明】

1 正極ケース

2、2' 電極

3、3' 集電体

5 ガスケット

6 負極ケース

7 セパレータ

11 正極ケース

12、12' 電極

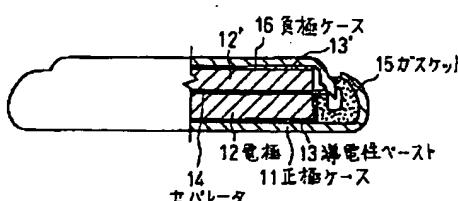
13、13' 導電性ベースト

14 セパレータ

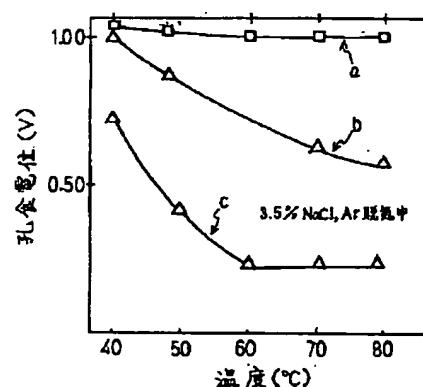
15 ガスケット

16 負極ケース

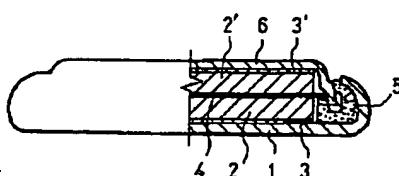
【図1】



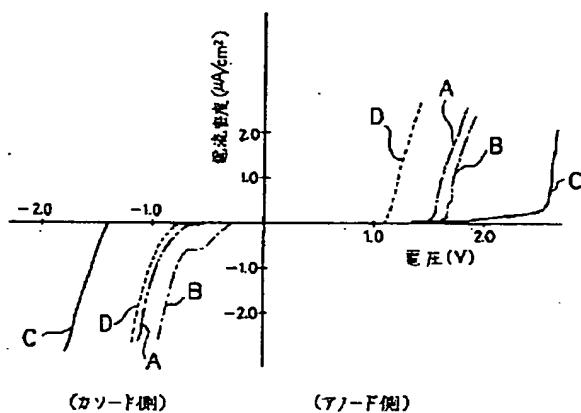
【図2】



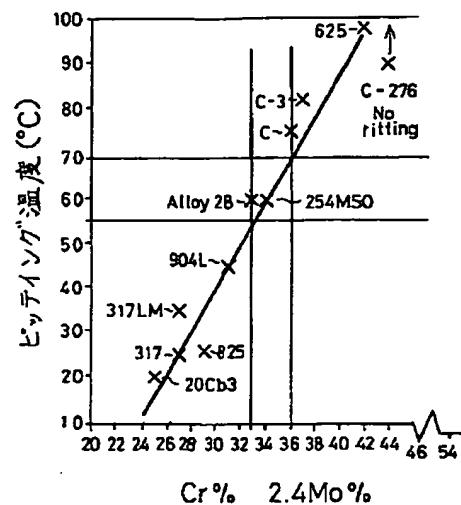
【図5】



【図3】



【図4】



【図6】

